

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-199796

⑫ Int. Cl. \* 識別記号 厅内整理番号 ⑬ 公開 昭和63年(1988)8月18日  
C 11 D 3/60 7614-4H  
//C 11 D 3/60  
3:10  
3:395  
3:04)

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高密度粒状洗剤組成物

⑮ 特願 昭62-32938  
⑯ 出願 昭62(1987)2月16日

⑰ 発明者 中村 良史 栃木県宇都宮市泉ヶ丘2-4-12 泉ヶ丘ハイツ308号  
⑱ 発明者 崔 文雄 栃木県宇都宮市石井町2789 東陽ハイツ202号  
⑲ 出願人 花王株式会社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
⑳ 代理人 弁理士 古谷 鑑

明細書

1. 発明の名称

高密度粒状洗剤組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 有機界面活性剤を20~60重量%、(b) 水溶性かつ結晶性の無機塩類を0~15重量%及び(c) その他の無機塩類及び/又は有機2価金属イオン捕捉剤を25~80重量%含有する高密度粒状洗剤生地に対し、塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムから選ばれる1種以上の無機塩で造粒された過炭酸ナトリウム及び/又は該無機塩で造粒された過炭酸ナトリウムを1~40重量%乾式配合したことを特徴とする高密度粒状洗剤組成物。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は高密度粒状洗剤に關し、更に詳しくは、冷水中においても、分散溶解性に優れた高密度粒状洗剤組成物に関する。

【従来の技術】

近年、省資源的観点や洗剤の輸送面、主婦の持ち運びや置き場所などの便宜性から高密度の粉末洗剤への要望が増加してきている。

高密度粉末洗剤としては、例えば、特開昭48-61511号公報には界面活性剤30%以上を含有し、高密度が0.5g/cm<sup>3</sup>以上でかつ粒子径が0.5mmから5mmの範囲内にある造粒洗剤組成物が開示されている。また、特開昭53-36508号公報には界面活性剤30~70%と各種洗剤ビルダー類を特定量乾式配合した高密度が0.55g/cm<sup>3</sup>以上の洗剤が開示されている。

さらに高密度洗剤の溶解性の改良に關して特開昭58-132093号公報には、緊密に混合された陰イオン界面活性剤及び陰イオン重合体を含有する高密度粒状洗剤組成物が、また特開昭60-135498号公報にはアルミニウムの強酸化物と過酸化物及び炭酸水素塩の少なくとも1種を配合した高密度洗剤組成物が開示されている。

【発明が解決しようとする問題点】

しかし、この様な高密度の粉末洗剤は一般に満足すべき分散・溶解性を有しておらず、前述の特開昭58-132093号公報、特開昭60-135498号公報記載の例においても、多少の効果は認められるものの、日本国において各場一般的に用いられるような冷水中で、洗剤粒子集団が比較的大きな機械力を受けないで一定時間以上放置される様な条件下（全自动洗濯機）では、その分散・溶解性は未だ不十分であり、根本的な解決に至っていない。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明者らは、ある特定量以上の水溶性かつ結晶性の塩類の存在が高密度粒状洗剤の冷水中における分散溶解性阻害の主因であり、高密度粒状洗剤生地中のこれらの塩類の量を15重量%以下にすれば良好溶解性の洗剤が得られることを先に見出した（特願昭61-7598号）。

しかしながら、かかる高密度粒状洗剤は標準使用量（33g/40L）での分散溶解性は充分であったが、80g/40Lというような高濃度使用条件

下での溶解分散性は未だ不充分であった。

本発明者らはかかる問題を解決すべく鋭意研究続行の結果、前記高密度粒状洗剤生地中に、特定の無機塩で造粒した過酸化物を乾式配合すれば目的を達し得ることを見出し、本発明を完成了。

即ち本発明は、(a)有機界面活性剤を20~60重量%、(b)水溶性かつ結晶性の無機塩類を0~15重量%及び(c)その他の無機塩類及び／又は有機2価金属イオン捕捉剤を25~80重量%含有する高密度粒状洗剤生地に対し、塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムから選ばれる1種以上の無機塩で造粒された過炭酸ナトリウム及び／又は該無機塩で造粒された過重酸ナトリウムを1~40重量%乾式配合したことを特徴とする高密度粒状洗剤組成物を提供するものである。

本発明で高密度とは高密度が0.5g/cm<sup>3</sup>以上、好ましくは0.6g/cm<sup>3</sup>以上をいう。

本発明の高密度粒状洗剤生地に用いられる有

機界面活性剤としては、以下のものが挙げられる。

陰イオン性界面活性剤としては、直鎖または分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテルカルボン酸塩、ラースルホ脂肪酸塩またはエステル、アミノ酸型界面活性剤、N-アシルアミノ酸型界面活性剤、アルキルまたはアルケニル酸性リン酸エ斯特ル、アルキルまたはアルケニルリン酸エ斯特ルまたはその塩などが挙げられる。

両性界面活性剤としては、カルボキシまたはスルホベタイン型界面活性剤など。

非イオン性界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはそのアル

キレンオキサイド付加物、庚糖脂肪酸エステル、脂肪酸グリセリンモノエ斯特ル、アルキルアミノオキサイドなど。

カチオン性界面活性剤としては、第4級アンモニウム塩などが例示される。

好ましい界面活性剤としては、直鎖または分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルまたはアルケニルエーテル硫酸塩、アルキルまたはアルケニル硫酸塩、オレフィンスルホン酸塩、アルカンスルホン酸塩、飽和または不飽和脂肪酸塩、カルボキシまたはスルホベタイン型界面活性剤、ポリオキシアルキレンアルキルまたはアルケニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、高級脂肪酸アルカノールアミドまたはその塩が挙げられる。

有機界面活性剤の配合量は20~60重量%、好ましくは25~60重量%の範囲である。含有量が20重量%未満の場合は十分な洗濯性能が得られず、また60重量%を超えると製造適性並びに得られる洗剤の粉末物性が悪くなり好ましくない。

用いられる有機界面活性剤中、陰イオン性界面活性剤含有量は70重量%以上である。

本発明で含有量を限定する水溶性かつ結晶性の無機塩類の例としては、アルカリ金属またはアンモニウムの塩化物、硫酸塩、硫酸水素塩、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、炭酸塩、炭酸水素塩、セスキ炭酸塩、ホウ酸塩、無機リン酸塩（例えば、トリポリリン酸塩、ピロリン酸塩、約6～21の重合度を有する高分子メタリン酸塩、オルトリリン酸塩等）及び $\text{SiO}_2$ 対アルカリ金属酸化物のモル比が1.0以下のケイ酸塩、例えばオルトケイ酸塩、メタケイ酸塩等であるが、特に前記のもののナトリウム塩が挙げられる。さらに限定すれば、前記の塩のうち、炭酸ナトリウム、硫酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ピロリン酸ナトリウム、オルトリリン酸ナトリウム等が挙げられる。

また、 $\text{SiO}_2$ 対アルカリ金属塩のモル比が1.0より大きいケイ酸塩は結晶性ではないため、本発明の限定する水溶性かつ結晶性の無機塩類に

は含まれない。更にA型ゼオライトで代表されるアルミノケイ酸塩等は、水不溶性であるため、本発明の限定する水溶性かつ結晶性の無機塩類には含まれない。

本発明に於いては、低温溶解性を阻害しない様に水溶性かつ結晶性の無機塩の含有量は15重量%以下でなければならない。特に水溶性かつ結晶性の無機塩類が炭酸ナトリウムの場合には、その配合量は10重量%未満に抑えるべきである。

本発明洗剤生地中には、水溶性かつ結晶性の無機塩類以外の無機塩類及び／又は有機2価金属イオン捕捉剤が25～80重量%配合される。かかる無機塩類としては、前記以外のケイ酸塩、即ち $\text{SiO}_2$ 対アルカリ金属酸化物モル比が1.0より大きいケイ酸塩、例えば1号、2号、3号ケイ酸塩、A型ゼオライトで代表されるアルミノケイ酸塩等が挙げられる。

また、本発明に使用される有機2価金属イオン捕捉剤としては、エタン-1,1-ジホスホン酸塩等のホスホン酸の塩、2-ホスホノブタン

-1,2-ジカルボン酸等のホスホノカルボン酸の塩、アスパラギン酸、グルタミン酸等のアミノ酸の塩、ニトリロ三酢酸塩、エチレンジアミン四酢酸塩等のアミノボリ酢酸塩、ポリアクリル酸、ポリアコニット酸等の高分子電解質、硫酸、クエン酸等の有機酸の塩、特開昭54-52196号公報に記載のポリアセタールカルボン酸重合体またはその塩などが挙げられる。

本発明の高密度粒状洗剤生地の製造方法については特に限定はないが、例えば上述の特開昭48-61511号公報に示される方法や、また未中和の陰イオン性界面活性剤にアルカリ剤及び耐酸性の洗剤成分を加え、中和した後、ゼオライトなどを加えて粉碎する方法や、噴霧乾燥による粉末洗剤を造粒することによって高密度を大きくする方法などによって製造することができる。就中、噴霧乾燥造粒法が望ましい。

高密度粒状洗剤生地の粒径は通常40～2000μ、特に125～2000μの範囲にあることが望ましい。

本発明において、前述の高密度粒状洗剤生地

に乾式配合される過炭酸ナトリウム及び／又は過硝酸ナトリウムは、塩化ナトリウム、炭酸ナトリウム及び炭酸水素ナトリウムからなる群より選ばれた1種以上の無機塩で造粒されたものに限定される。過酸化物を造粒するための無機塩としては上記の他に硫酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、オルソリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、硝酸ナトリウム、過酸ナトリウムなど多種のものがあるが、これらのものでは本発明の目的とする溶解分散性に優れた高密度粒状洗剤組成物を得ることはできない。

本発明に用いる過炭酸ナトリウム及び／又は過硝酸ナトリウムの如き過酸化物(I)と炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、塩化ナトリウムの如き添加物(II)とはI:Iの比率が95:5～70:30(重量比)の比率で混合することが好ましい。これらの化合物の粒度は好ましくは100メッシュ以下の粉末を用いる。これらの混合物に、水、或いはカルボキシメチルセルロースの如き結合剤を任意量溶解した水溶液を添加し、

更に必要によりケイ酸ナトリウム、硫酸マグネシウム或いはリン酸塩等の1種或いは2種以上の混合物を安定剤として添加し、押出造粒機により造粒し、次いで50~90℃の熱風で乾燥して造粒品とする。造粒品の大きさは、その80%以上が60メッシュ以上、好みしくは32メッシュ以上であり、16メッシュ以上が20%以下であるものが好ましい。

これら造粒品は洗剤生地に対し1~40重量%の割合で乾式配合される。1重量%未満では本発明の企図する分散溶解性の向上という効果が得られない。また、40重量%を越えて配合してもそれ以上の効果は得られない。

本発明の高密度粒状洗剤生地には、過炭酸ナトリウムの造粒物及び/又は過硫酸ナトリウムの造粒物以外に、必要に応じ、炭酸ナトリウム、セスキ炭酸ナトリウム、ビロリン酸ナトリウム、オルソリン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、ゼオライトなども25重量%以下であれば乾式配合することができる。

表 1 高密度粒状洗剤生地(A) の配合組成

| 組成  |             | 配合量<br>(重量%) |
|-----|-------------|--------------|
| (A) | LAS         | 25           |
|     | AS          | 7            |
|     | AES         | 2            |
|     | AOS         | 2            |
|     | 石鹼          | 3            |
|     | ノニオン        | 2            |
|     | ゼオライト(4A型)  | 8            |
|     | ケイ酸ソーダ2号    | 5            |
|     | ポリエレングリコール  | 2            |
|     | (B) 炭酸ナトリウム | 5            |
| (C) | 硫酸ナトリウム     | 4            |
|     | 少量添加物       | 3            |
|     | 水分          | バランス         |
|     |             |              |
| (D) | ゼオライト(4A型)  | 10           |
|     | 水           | 2            |
| (E) | ゼオライト(4A型)  | 3            |

更に本発明の組成物には次の様な成分を必要に応じて適量配合し得る。

## 1) 再汚染防止剤

ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロースなど。

## 2) 色光染料、酵素等

増白剤として市販色光染料の他、香料、プロテアーゼ、アミラーゼ、リバーゼ、セルラーゼ等の酵素、青味付剤、漂白活性化剤など。

## 【実施例】

以下、本発明を実施例をもって詳述するが、本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。

## 実施例 1

表1の配合組成の高密度粒状洗剤生地(A)を製造し、表2に示す乾式配合成分(B)を(A)に乾式配合した高密度粒状洗剤の分散溶解性について比較検討した結果を表2に示した。

## (A) 中の有機界面活性剤(a)の含量:

41重量%

## (a) 中の陰イオン性界面活性剤含量:

95重量%

## (A) 中の水溶性かつ結晶性の塩類の含有量:

9重量%

(A) の高密度: 0.70g/cm<sup>3</sup>

## (a) 有機界面活性剤

LAS: 直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ( $C_{12} \sim C_{18}$ )

AS: アルキル硫酸ソーダ( $C_{12} \sim C_{18}$ )

AES: ポリオキシエチレンアルキル硫酸ソーダ( $C_{12} \sim C_{18}$ ,  $Mn=1.5$ )

AOS:  $\alpha$ -オレフィンスルホン酸ソーダ( $C_{12} \sim C_{18}$ )

ノニオン: ポリオキシエチレンアルキルエーテル( $C_{12} \sim C_{18}$ ,  $Mn=10$ )

## (B) 水溶性かつ結晶性の無機塩類

表1中(a)は有機界面活性剤であり、(B)は本発明の限定する水溶性かつ結晶性の無機塩類である。

る。尚、ポリエチレングリコールは平均分子量約13,000のものを用いたが、これは分散剤であり、(B)の有機界面活性剤には含まれない。また、ゼオライトは水不溶性であり、ケイ酸ソーダ2号は非晶質で水溶液から定まった結晶を生成しないため、いずれも(B)の水溶性かつ結晶性の塩類には含まれない。

以下、高密度粒状洗剤の製造及び高密度、分散溶解性の測定法について説明するが、製法は、本実施例で用いた高密度粒状洗剤を製造する好適な一例を示したもので、特に限定されるものではない。

### 1) 洗剤製法

表1中(P)の組成で各々含水分50重量%のスラリーを調製し、噴霧乾燥することにより、高密度が0.3g/cm<sup>3</sup>前後の洗剤粉末(P)を得た。次いで、(P)をハイスピードミキサー(攪拌転動造粒機、深江工業株式会社製)に投入し、微粉末ゼオライトを水で湿らせた組成(Q)を加えて、解碎造粒し、高密度が0.7g/cm<sup>3</sup>の高

密度粒状洗剤を得た。この時、組成(Q)中の水は、解碎された洗剤粉末(P)の造粒バインダーとして作用し、組成(Q)中のゼオライト微粉末は、その造粒バインダーとしての水のキャリアーとして、また粗大粒子の生成を抑制する造粒助剤として作用する。また、造粒バインダーとしては、組成(P)中のノニオンを液状にして造粒時に洗剤粉末にスプレーしても良い。このようにして得られた高密度粒状洗剤(P)+(Q)に、最後に(R)の微粉末ゼオライトを混合することにより、流動性、固結防止性の優れた高密度粒状洗剤を得た。次いで、乾式配合成分(B)をVブレンダー(P-K twin shell laboratory blender, 8QT, Liquid-solid model, PATTERSON-KELLY CO., USA)にて高密度粒状洗剤生地(A)に乾式配合することにより、流動性、固結防止性の優れた高密度粒状洗剤を得て、本実施例に用いた。また、熱的に不安定な少量添加物、例えば酵素や漂白剤等も、この最後の工程で乾式配合

することにより好適に配合される。尚、本実施例では、解碎造粒後、目開き1mmのスクリーンを通過させ、粒径1mm以上の粗粒子を除去した。本製法によれば、解碎造粒条件(造粒機の種類、造粒温度、造粒時間及び造粒バインダーの種類等)及び造粒後通過させるスクリーンの目開きや、粗大粒子のリサイクル等により、また乾式配合成分(B)の配合量、高密度及び粒度の選択により所望の高密度及び粒度の粒状洗剤を得ることができる。

### 2) 洗剤分散溶解性の測定

(株)日立製全自動洗濯機2.8kg青空PP-2650を用い、洗濯槽底部一端に洗剤60gをまとめて置き、その上に衣料(木綿肌着60重量部とポリエチル/綿混のワイシャツ40重量部)を3kg投入し、所定の温度の水道水を毎分8Lの流速で、洗剤に直接水があたらないように、40Lになるまで5分間かけてゆっくり注水する。その後、攪拌を開始し、3分間攪拌した後、攪拌を止め、排水し、3分間脱

水後、衣料及び洗濯槽に残留する洗剤を目視判定する。判定基準を以下に示す。

- ：残留洗剤なし
- ◎：僅かに小粒状の残留洗剤あり
- △：多数の小粒状残留洗剤または僅かに塊状残留洗剤あり
- ×：塊状の残留洗剤がかなり残る

本測定法においては、洗剤粒子集団が、注水時の5分間、殆ど物理的な機械力を受けない状態で水中にさらされ、水の浸透を受けた後、攪拌による機械力を受けることになる。

表2 結 果

(表中の数字は洗剤組成物全量に対する質量%)

| 実験品                     |                           | 本発明品    |    |    |   |    | 比較品 |    |    |    |    |    |    |
|-------------------------|---------------------------|---------|----|----|---|----|-----|----|----|----|----|----|----|
|                         |                           | 1       | 2  | 3  | 4 | 5  | 6   | 7  | 8  | 9  | 10 | 11 | 12 |
| 乾式<br>過酸化<br>化合物<br>(3) | 過酸化ナトリウム (塩化ナトリウムで造粒)     | 10      | —  | —  | — | —  | —   | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
|                         | 〃 (炭酸ナトリウムで造粒)            | —       | 10 | —  | — | 10 | —   | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
|                         | 〃 (硫酸水素ナトリウムで造粒)          | —       | —  | 10 | — | —  | —   | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
|                         | 〃 (硫酸ナトリウムで造粒)            | —       | —  | —  | — | —  | 10  | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
|                         | 〃 (2号ケイ酸ナトリウムで造粒)         | —       | —  | —  | — | —  | —   | 10 | —  | —  | —  | —  | —  |
|                         | 〃 (オルソリン酸ナトリウムで造粒)        | —       | —  | —  | — | —  | —   | —  | 10 | —  | —  | —  | —  |
|                         | 〃 (トリボリリン酸ナトリウムで造粒)       | —       | —  | —  | — | —  | —   | —  | —  | 10 | —  | —  | —  |
|                         | 〃 (造粒剤なし)                 | —       | —  | —  | — | —  | —   | —  | —  | —  | —  | —  | 10 |
|                         | 過酸化ナトリウム・1水塩 (塩酸ナトリウムで造粒) | —       | —  | —  | — | 10 | —   | —  | —  | —  | —  | —  | —  |
|                         | 〃 (硫酸ナトリウムで造粒)            | —       | —  | —  | — | —  | —   | —  | —  | —  | 10 | —  | —  |
| 炭酸ナトリウム                 |                           | —       | —  | —  | — | —  | 10  | —  | —  | —  | —  | —  | 10 |
| ゼオライト                   |                           | —       | 3  | 3  | 3 | 3  | 2   | 3  | 3  | 3  | 3  | 3  | 3  |
| 評価                      | 分散溶解性                     | 5℃水道水使用 | ○  | ○  | ○ | ○  | ◎   | △  | ×  | △  | ×  | ×  | △  |
|                         | 10℃水道水使用                  | ○       | ○  | ○  | ○ | ○  | △   | ×  | △  | △  | △  | △  | △  |

出願人代理人 古 谷 一 雄